

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-291501

(43)Date of publication of application : 03.12.1990

(51)Int.Cl.

G02B 1/10

(21)Application number : 01-111497

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 28.04.1989

(72)Inventor : NISHIO TAKASHI
SUZUKI TOKIO

(54) ANTIREFLECTION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve scratching resistance, adhesive property and heat resistance by forming the antireflection film having an underlying layer, a 1st layer, a 2nd layer and a 3rd layer in such a manner that the titanium dioxide in the 1st layer consisting of 3-layered equiv. films and the titanium dioxide in the 2nd layer are deposited by evaporation while a base material is irradiated with an oxygen ion beam on a base material.

CONSTITUTION: The antireflection film provided on the plastic base material has, counted from the base material side, the underlying layer consisting of silicon dioxide, the 1st layer consisting of the 3-layered equiv. films constituted of the titanium dioxide layer, the silicon dioxide layer and the titanium dioxide layer, the 2nd layer consisting of the titanium dioxide and the 3rd layer consisting of the silicon dioxide. This antireflection film is so formed that the titanium dioxide layer in the 1st layer consisting of the 3-layered equiv. films and the titanium dioxide of the 2nd layer are deposited by evaporation while the base material is irradiated with the oxygen ion beam. Not only the basic properties, such as scratching resistance and adhesive properties, are satisfied but also the excellent heat resistance is obtained even when the substrate is made of a plastic lens. The generation of cracks at the time of heating is thus obviated and the excellent antireflection effect is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-291501

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④⑨公開 平成2年(1990)12月3日

G 02 B 1/10

A

8106-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑤④発明の名称 反射防止膜

②特 願 平1-111497

②出 願 平1(1989)4月28日

⑫発明者 西 尾 俊 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ⑫発明者 鈴木 時 夫 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ⑦出願人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
 ⑭代理人 弁理士 中村 静男

明 細 書

[従来技術]

1. 発明の名称

反 射 防 止 膜

2. 特許請求の範囲

(1) プラスチック基材上に設けられる反射防止膜において、基材側から数えて、二酸化ケイ素からなる下地層；二酸化チタン層、二酸化ケイ素層および二酸化チタン層によって構成される3層等価膜からなる第1層；二酸化チタンからなる第2層；及び二酸化ケイ素からなる第3層を有してなり、前記3層等価膜からなる第1層中の二酸化チタン層および前記第2層の二酸化チタンが基材に酸素イオンビームを照射しながら蒸着されたものであることを特徴とする反射防止膜。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、例えばプラスチックレンズ等のプラスチック基材上に設けられる反射防止膜に関する。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂（一般にCR-39樹脂と呼ばれている）などのプラスチック基材の表面の反射特性を改善するために、このプラスチック基材上に多層反射防止膜を設けることは良く知られている。このような反射防止膜として、例えば特開昭56-116003号公報には、基材側から数えて、二酸化ケイ素からなる膜厚が $3/2\lambda$ の下地層と、二酸化ジルコニウム層と二酸化ケイ素層によって構成される2層等価膜からなる合計膜厚が約 $\lambda/4$ の第1層と、二酸化ジルコニウムからなる膜厚が約 $\lambda/2$ の第2層と、二酸化ケイ素からなる膜厚が約 $\lambda/4$ の第3層とを有する反射防止膜が開示されている。

[発明が開示しようとする課題]

特開昭56-116003号公報に開示されている反射防止膜は、十分な耐擦傷性、密着性を有するが、耐熱性が不十分で、この反射防止膜を設けたプラスチックレンズを加熱して例えばセルロ

ース製眼鏡フレームに挿入する際に、反射防止膜にクラックが生じやすいという問題点があった。またこの反射防止膜を施したプラスチックレンズの視感反射率は約1.5%であり、この反射防止膜付きプラスチックレンズを眼鏡レンズとして使用した場合、ゴースト現象は完全に解消されているとは言えないという問題点があった。従ってファッション面から、プラスチックレンズを基板としたときに、ゴースト現象が起りにくい反射防止膜の開発が望まれていた。

従って本発明の目的は、耐擦傷性、密着性等の基本的性質を満足するだけでなく、基板をプラスチックレンズとしたときに、従来の反射防止膜よりも耐熱性に優れ、加熱時にクラックが生じることがなく、しかも反射防止効果に優れ、ゴースト現象が起りにくい反射防止膜を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は上述の課題を解決するためになされたものであり、プラスチック基材上に設けられる反

射防止膜において、基材側から数えて、二酸化ケイ素からなる下地層；二酸化チタン層、二酸化ケイ素層および二酸化チタン層によって構成される3層等価膜からなる第1層；二酸化チタンからなる第2層；及び二酸化ケイ素からなる第3層を有してなり、前記3層等価膜からなる第1層中の二酸化チタン層および前記第2層の二酸化チタンが基材に酸素イオンビームを照射しながら蒸着されたものであることを特徴とする反射防止膜を要旨とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反射防止膜は、プラスチック基材上に、下地層を設け、次に反射防止効果を担う第1層、第2層及び第3層を順次設けてなるものである。反射防止膜は実質的に $\lambda/4$ 膜- $\lambda/2$ 膜- $\lambda/4$ 膜を基本膜設計とする反射防止層を有するので好ましい。

先ず下地層は、二酸化ケイ素からなり、その膜厚は実用上0.45~0.55 μ mの範囲が好ましい。下地層を設けた理由は、基材と反射防止膜と

の密着性を高め、かつ反射防止膜の硬度を向上させて耐摩耗性を高めるためである。

下地層を構成する物質として二酸化ケイ素を選択した理由は、プラスチックは一般的に膨脹係数が大きく、石英と比較すると、約2桁異なるが、二酸化ケイ素の蒸着膜は、比較的ポーラスな膜であり、他の蒸着膜に比べプラスチックとの付着力が強く、また硬度が高いので優れた耐摩耗性が得られ、しかも膨脹係数大きいプラスチックにも良く耐え、クラックが入りにくいからである。またその膜厚の実用上好ましい範囲を0.45~0.55 μ mとした理由は、膜厚をこの範囲にすると基材と反射防止膜との密着性が高まり、かつ反射防止膜の硬度も向上して耐摩耗性が高まるだけでなく、後記の第1層、第2層および第3層の組み合わせからなる反射防止層の反射防止効果を最大限に発揮することができるからである。

次に、前記の下地層の上に形成される第1層は、二酸化チタン層、二酸化ケイ素層および二酸化チタン層によって構成される3層等価膜である。こ

の3層等価膜は前述の $\lambda/4$ 膜- $\lambda/2$ 膜- $\lambda/4$ 膜からなる基本膜設計において、最初の $\lambda/4$ 膜に相当する。その膜厚は実用的には0.22~0.28 μ mの範囲が好ましい。第1層を構成する物質として二酸化チタンと二酸化ケイ素とを選択し、下地層から数えて二酸化チタン層、二酸化ケイ素層および二酸化チタン層の順で成膜された3層等価膜とした理由は、以下の(イ)、(ロ)に述べる通りである。

(イ) これらの2物質からなる3層等価膜にすることにより、第1層の屈折率を例えば1.65~1.80に、そして膜厚を例えば0.22~0.28 μ mとそれぞれ所望の値に調整でき、この第1層と、下地層および第2層、第3層との組み合わせによって優れた反射防止効果が得られる。

(ロ) 二酸化チタン層と二酸化ケイ素層によって形成される3層等価膜は耐熱性が高く、かつ前記下地層の二酸化ケイ素に対しても後記第2層の二酸化チタンに対しても付着力がある。

次に前記の第1層の上に形成される第2層は、二酸化チタンからなり、前述の $\lambda/4$ 膜- $\lambda/2$ 膜- $\lambda/4$ 膜からなる基本膜設計において、 $\lambda/2$ 膜に相当し、その膜厚は実用的には0.45~0.55 λ の範囲である。第2層を構成する物質として、二酸化チタンを選択した理由は、以下に述べる通りである。

(a) 二酸化チタンは屈折率が約2.40と高屈折率物質であり、高屈折率の二酸化チタンからなる、この第2層を、二酸化チタンと二酸化ケイ素とを用いた前記の低屈折率の3層等価膜からなる第1層と後記の低屈折率の二酸化ケイ素からなる第3層との間に配置させることにより、所望の反射防止効果が得られる。

(b) 二酸化チタンは第1層および第3層に対して付着力がある。

尚、実用的には第2層の屈折率は2.40~2.45の範囲である。

次に前記の第2層の上に形成される第3層は、二酸化ケイ素からなり、前述の $\lambda/4$ 膜- $\lambda/2$

膜- $\lambda/4$ 膜からなる基本膜設計において、最後の $\lambda/4$ 膜に相当し、その膜厚は実用的には0.22~0.28 λ の範囲である。第3層を構成する物質として、二酸化ケイ素を選択した理由は、以下に述べる通りである。

① 二酸化ケイ素は屈折率約1.46の低屈折率物質であり、この屈折率の二酸化ケイ素からなる第3層を、低屈折率の第1層上に設けられた高屈折率の第2層の上に設けることにより、所望の反射防止効果が得られる。

② 二酸化ケイ素膜は膜強度が強く、かつ二酸化チタンからなる第2層に対する付着力が強い。尚、実用的には第3層の屈折率は1.45~1.47の範囲である。

上述の如く本発明の反射防止膜は、反射防止効果を担う層が3層からなるが、3層に限定した理由は以下の通りである。

(i) 反射防止膜の層数を増していくと、一般に反射防止域は広がるが、層数が多い程、製品毎の反射防止膜の膜厚の再現性が低下し、干渉色

の再現性も悪化する。例えば眼鏡レンズの場合、一対で使用するため左右のレンズの膜厚の誤差が大きくて、干渉色の再現性が悪化すると、商品価値が低下してしまう。

(ii) 反射防止膜を構成する層の数を増していくと、一般に反射防止膜にクラックが発生しやすくなるが、3層からなる本発明の反射防止膜においてはクラックが発生しにくい。

(iii) 物質および膜厚を上述の如く設定すれば、3層でも十分な反射防止効果が得られる。

本発明の反射防止膜においては、前記3層等価膜からなる第1層中の二酸化チタン層および第2層の二酸化チタンの蒸着方法は、基材に酸素イオンビームを照射しながら蒸着するイオンビームアシスト法に限定される。その理由は、このイオンビームアシスト法によらないと、硬度が十分な二酸化チタン層を形成することができず、また二酸化チタンの屈折率が2.40以上までにならないからである。このイオンビームアシスト法における条件（例えば基材への酸素イオンビームの照射

方法、原料である二酸化チタンの蒸発方法など）は通常採用されている条件の中から適宜選択される。

なお、上述の如く第1層中の二酸化チタン層および第2層の二酸化チタンの蒸着はイオンビームアシスト法により行なわれるが、残りの下地層の二酸化ケイ素、3層等価膜からなる第1層中の二酸化ケイ素層、第3層の二酸化ケイ素は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法などの通常の成膜手段により形成される。

本発明の反射防止膜が形成されるプラスチック基材としては、プラスチックレンズを用いるのが好ましく、その例としてセルロース系プラスチックレンズ、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体又はジエチレングリコールビスアリルカーボネートと1種以上の他のモノマーとの共重合体からなるプラスチックレンズ、ポリカーボネート系プラスチックレンズ、ポリスチレン系プラスチックレンズ、ポリウレタン系プラス

チックレンズ、ポリ塩化ビニル系プラスチックレンズ等が挙げられる。

これらのプラスチックレンズ基材は表面処理を施したもので良く、表面処理の具体例としてはプラスチックレンズ基材上に有機物（例えば有機ケイ素化合物）、無機物（例えばコロイダルシリカ）またはこれらの混合物からなる表面処理膜を形成することが挙げられる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお実施例および比較例で得られた反射防止膜は、以下に示す試験方法により、諸物性を測定した。

(a) 耐擦傷性

#0000のスチールウールにより表面を往復回数で10回こすって耐擦傷性を次のように判定した。

A：わずかに傷がつく

B：多く傷がつく

C：膜のはがれが生じる

(b) 密着性

JIS-Z-1522に従いゴバン目を10×10個作りセロファン粘着テープにより剥離試験を3回行ない、残ったゴバン目の数を数えた。

(c) 視感透過率、視感反射率

日立製作所製340自記分光光度計を用い、視感透過率、視感反射率を測定した。

(d) 耐熱性

電気炉内にて80℃で10分間加熱しクラックの発生を調べ、次のように判定した。

O：クラック発生せず

X：クラック発生

実施例1

プラスチックレンズとして、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体系プラスチックレンズ（HOYA製Hi-Lux、屈折率1.499）を用い、このプラスチックレンズ上に先ず真空蒸着法（真空度 2×10^{-5} Torr）

により二酸化ケイ素からなる下地層【屈折率1.46、膜厚0.5 λ （ λ は550nmである）】を形成した。

次にこの下地層の上に、プラスチックレンズを加熱した状態でプラスチックレンズに酸素イオンビームを照射するイオンビームアシスト法にて二酸化チタンからなる層（膜厚0.06 λ ）、真空蒸着法にて二酸化ケイ素からなる層（膜厚0.12 λ ）、さらにイオンビームアシスト法にて二酸化チタンからなる層（膜厚0.06 λ ）よりなる3層等価膜である第1層【屈折率1.70、膜厚0.24 λ 】を形成した。

次にこの第1層の上に、プラスチックレンズを加熱した状態でプラスチックレンズに酸素イオンビームを照射するイオンビームアシスト法により二酸化チタンからなる第2層（屈折率2.40、膜厚0.5 λ ）を形成した。

次にこの第2層の上に、真空蒸着法（真空度 2×10^{-5} Torr）により二酸化ケイ素からなる第3層（屈折率1.46、膜厚0.25 λ ）を形

成して、反射防止膜付きプラスチックレンズを得た。

得られた反射防止膜付きプラスチックレンズの試験結果を、表-1に示す。同表に示すように、実施例1で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズは、耐擦傷性、密着性が良好であるだけでなく、耐熱性に優れ、視感反射率が0.4%と反射防止効果に優れたものであった。なお、実施例1で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズの反射率曲線を第1図に示す。

実施例2

プラスチックレンズとしてジエチレングリコールビスアリルカーボネート共重合体系プラスチックレンズ（HOYA製Hi-Lux II、屈折率1.56）を用い、表-1に示す膜構成にて反射防止膜付きプラスチックレンズを得た。実施例2で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズも表-1に示すように、耐擦傷性、密着性が良好であるだけでなく、耐熱性に優れ、視感反射率が0.4%と反射防止効果に優れたものであった。

なお実施例2で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズの反射率曲線を第2図に示す。

比較例1

プラスチックレンズとしてジェチレングリコールビスアリルカーボネート重合体系プラスチックレンズ(HOYA製Hi-Lux)を用いた。このプラスチックレンズ上に、特開昭56-116003号公報に記載の反射防止膜と同様に、二酸化ケイ素からなる下地層(膜厚1.5 λ)を設けた後、二酸化ジルコニウム層(膜厚0.06 λ)と二酸化ケイ素層(膜厚0.08 λ)との2層等価膜からなる第1層(合計膜厚0.14 λ)、二酸化ジルコニウムからなる第2層(膜厚0.5 λ)および二酸化ケイ素からなる第3層(膜厚0.25 λ)を順次設けて、本比較例の反射防止膜付きプラスチックレンズを得た。

本比較例で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズは、耐擦傷性、密着性は良好であったが、耐熱性が不十分で、しかも視感反射率が1.5%と実施例1の反射防止膜付きプラスチックレンズ

と比べ反射防止効果が劣るものであった。なお比較例1で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズの反射率曲線を第3図に示す。

比較例2

プラスチックレンズとして、ジェチレングリコールビスアリルカーボネート重合体系プラスチックレンズ(HOYA製Hi-Lux)の代りにジェチレングリコールビスアリルカーボネート共重合体系プラスチックレンズ(HOYA製Hi-Lux II)を用いた以外は比較例1と同様にして反射防止膜付きプラスチックレンズを得た。本比較例で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズは、耐擦傷性、密着性が良好であったが、耐熱性が不十分で、しかも視感反射率が1.5%と実施例2の反射防止膜付きプラスチックレンズと比べ反射防止効果が劣るものであった。なお比較例4で得られた反射防止膜付きプラスチックレンズの反射率曲線を第4図に示す。

表-1

| | 層 構 成 | | | | | 耐擦傷性 | 密着性 | 耐熱性 | 視感透過率(%) | 視感反射率(%) |
|------|-------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|------|---------|-----|----------|----------|
| | 基板 | 下地層 | 第1層 | 第2層 | 第3層 | | | | | |
| 実施例1 | (I) | SiO ₂ 0.5 λ | TiO ₂ 0.06 λ SiO ₂ 0.12 λ TiO ₂ 0.06 λ (合計膜厚0.24 λ) | TiO ₂ 0.5 λ | SiO ₂ 0.25 λ | A | 100/100 | ○ | 99.6 | 0.4 |
| 実施例2 | (II) | SiO ₂ 0.5 λ | TiO ₂ 0.06 λ SiO ₂ 0.12 λ TiO ₂ 0.06 λ (合計膜厚0.24 λ) | TiO ₂ 0.5 λ | SiO ₂ 0.25 λ | A | 100/100 | ○ | 99.6 | 0.4 |
| 比較例1 | (I) | SiO ₂ 1.5 λ | ZrO ₂ 0.06 λ SiO ₂ 0.08 λ (合計膜厚0.14 λ) | ZrO ₂ 0.5 λ | SiO ₂ 0.25 λ | A | 100/100 | × | 98.5 | 1.5 |
| 比較例2 | (II) | SiO ₂ 1.5 λ | ZrO ₂ 0.06 λ SiO ₂ 0.08 λ (合計膜厚0.14 λ) | ZrO ₂ 0.5 λ | SiO ₂ 0.25 λ | A | 100/100 | × | 98.5 | 1.5 |

(I) : ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体

(II) : ジエチレングリコールビスアリルカーボネート共重合体

〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明の反射防止膜は、これをプラスチック基材上に設けたときに耐擦傷性、密着性が良好であるばかりでなく、耐熱性が良好でクラックも発生しにくく、また視感反射率が極めて低く、優れた反射防止効果を有し、ゴースト現象も解消されるので、反射防止能を有する眼鏡用レンズとして特に好適に用いることができる。

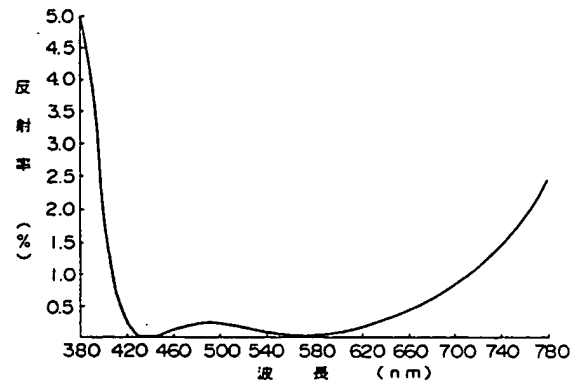
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1の反射防止膜付きプラスチックレンズにおける反射率曲線図、第2図は実施例2の反射防止膜付きプラスチックレンズにおける反射率曲線図、第3図は比較例1の反射防止膜付きプラスチックレンズにおける反射率曲線図、第4図は比較例2の反射防止膜付きプラスチックレンズにおける反射率曲線図である。

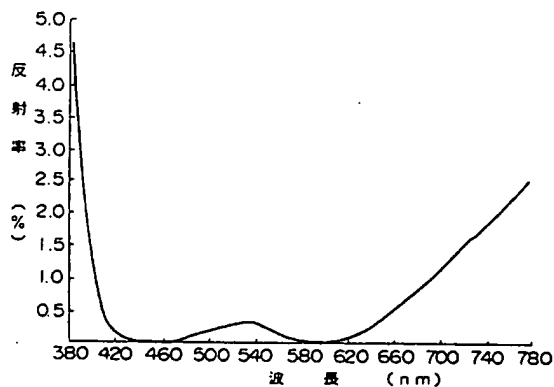
出願人 ホーヤ株式会社

代理人 弁理士 中村 静男

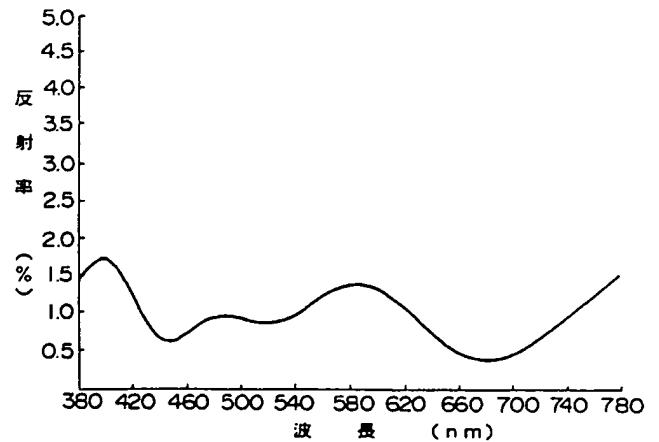
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

